

10  
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0015 565  
A1

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 80101157.8

Anmeldetag: 07.03.80

Int. Cl.: C 07 C 47/22, C 07 C 45/35,  
B 01 J 35/02, B 01 J 37/02  
// (B01J37/02, 23/88)

Priorität: 12.03.79 DE 2909597

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 17.09.80  
Patentblatt 80/19

Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LU  
NL SE

Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,  
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

Erfinder: Engelbach, Heinz, Dr., Kropfsburgstrasse 24,  
D-6703 Limburgerhof (DE)  
Erfinder: Krabetz, Richard, Dr., Unterer Waldweg 8,  
D-6719 Kirchheim (DE)  
Erfinder: Duembgen, Gerd, Dr., Sudetenstrasse 4,  
D-6701 Dannstadt-Schauernheim 1 (DE)  
Erfinder: Willersinn, Carl-Heinz, Dr.,  
Erich-Kaestner-Strasse 22, D-6700 Ludwigshafen (DE)  
Erfinder: Beltelschmidt, Walter, Dr., Berner Weg 34,  
D-6700 Ludwigshafen (DE)

Verfahren zur Herstellung von 3 bis 4 C-Atome enthaltenden alpha,beta-olefinisch ungesättigten Aldehyden.

Herstellung von Acrolein bzw. Methacrolein durch Oxidation von Propylen bzw. Isobutylen mit Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen an Schalenkatalysatoren, bei deren Herstellung auf gegebenenfalls bis maximal 95% ihres Wasseraufnahmewertes mit Wasser befeuchtete, stark bewegte Trägerteilchen, bei einer Temperatur unter 100°C, kontinuierlich calciniertes katalytisch aktives Material einer Teilchengrösse von 0,1 bis 300 µm und getrennt davon Wasser aufgegeben wird, wobei das Verhältnis von katalytisch aktivem Material zu aufgegebenem Wasser 1 : 1 bis 8 : 1 beträgt und der Wassergehalt der aufwachsenden Schale unter dem maximalen Sättigungsgrad des katalytisch aktiven Materials liegt sowie das katalytisch aktive Material der Formel



entspricht, und  
Me<sup>1</sup> für Bi und/oder Sb,  
Me<sup>2</sup> für Ni, Co, Fe und/oder Cu und gegebenenfalls zusätzlich Zn und/oder Mg,  
Me<sup>3</sup> für K, Rb, Cs und/oder Tl,  
Me<sup>4</sup> für P und/oder B und  
Me<sup>5</sup> für Sn, W, Nb, Ta, Cr, Pb, In und/oder Na stehen.

EP 0 015 565 A1

Verfahren zur Herstellung von 3 bis 4 C-Atome enthal-  
ten  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigten Aldehyden

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
5 3 bis 4 C-Atome enthaltenden  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigten  
Aldehyden, d.h. von Acrolein bzw. Methacrolein durch katalytische Gasphasenoxidation der entsprechenden Olefine unter Verwendung eines auf verbesserte Weise hergestellten Schalenkatalysators, dessen katalytisch aktive Masse  
10 an sich bekannt ist.

Es ist bekannt, Propylen (oder Isobutylen) in der Gasphase mit molekularem Sauerstoff an Katalysatoren im wesentlichen zu Acrolein (bzw. Methacrolein) zu oxidieren, die  
15 neben überwiegenden Mengen Molybdän, Eisen, Nickel und/oder Kobalt, Wismut, Phosphor, gegebenenfalls Silicium und gegebenenfalls in kleinen Mengen Alkali und/oder Erdalkalimetalle und/oder seltene Erdmetalle enthalten. Derartige Katalysatoren werden im allgemeinen in Festbett-Reaktoren mit vielen Rohren, im allgemeinen in Tablettenform, eingesetzt, wobei die katalytisch aktive Masse meist mit einem Trägerstoff homogen vermischt wird. Bei dieser Form des Einsatzes der Katalysatoren treten vor  
20 allem bei großen Katalysatorbelastungen Probleme hinsichtlich der Abführung der Reaktionswärme auf, wodurch im allgemeinen die Selektivität und Ausbeute beeinträchtigt wird.  
25

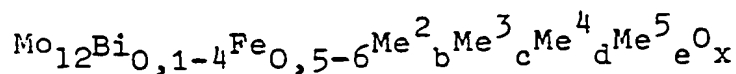
Es ist auch aus der GB-PS 1 529 384 und der US-PS  
4 077 912 (Beispiel 6) bekannt, Katalysatoren der genannten Art zusammen mit solchen Trägerkatalysatoren bei der  
30 Gasphasenoxidation von Propylen (und gegebenenfalls Isobutylen) einzusetzen, bei denen die katalytisch aktive Masse als Schale auf einen Trägerkern aufgebracht ist. Bei der Herstellung dieser Schalenkatalysatoren wird die pul-

verförmig aktive Masse auf die Trägerteilchen, z.B. Kugeln aus  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  eines Durchmessers von 0,32 cm aufgebracht, indem man die porösen Trägerkugeln teilweise mit Wasser sättigt und dann unter rollender Bewegung mit dem pulverförmigen katalytisch aktiven Material beschichtet und anschließend calciniert. Hierbei kann eine Propylen-Umwandlung von 95 Prozent bei einfachem Durchgang und eine hohe Selektivität der Acroleinbildung bei einer Temperatur von  $355^\circ\text{C}$  und Raumgeschwindigkeiten von 1 300 bis 1 700  $\text{h}^{-1}$  erzielt werden während bei einer entsprechenden alleinigen Verwendung des tablettenförmigen Katalysators keine stabile Reaktion eingestellt werden konnte. Dieses bekannte Verfahren hat den Nachteil, daß wegen der relativ geringen katalytischen Aktivität des Schalenkatalysators, hergestellt nach dem bekannten Verfahren, dieser nur in Kombination mit dem tablettierte Katalysator und bei relativ niedrigen Raumbelastungen unter  $1.800 \text{h}^{-1}$  einsetzbar ist. Bei Badtemperaturen über  $350^\circ\text{C}$  werden auch Maßnahmen zur Verhinderung der Nachverbrennung im Raum nach den Katalysatoren weniger wirksam und weniger wirtschaftlich.

Es wurde nun gefunden, daß man Acrolein bzw. Methacrolein durch Oxidation von Propylen bzw. Isobutylen in Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen unter an sich üblichen Bedingungen an Trägerkatalysatoren mit einer festhaftenden 150 bis 1500  $\mu\text{m}$  dicken Schale, die calciniertes katalytisch aktives Material der Zusammensetzung  $\text{Mo}_{12}\text{Me}^1_a\text{Me}^2_b\text{Me}^3_c\text{Me}^4_d\text{Me}^5_e\text{O}_x$  enthält, in der  $\text{Me}^1$  für Bi und/oder Sb,  $\text{Me}^2$  für Ni, Co, Fe, und/oder Cu und gegebenenfalls zusätzlich Zn und/oder Mg,  $\text{Me}^3$  für K, Rb, Cs, und/oder Tl,  $\text{Me}^4$  für P und/oder B,  $\text{Me}^5$  für Sn, W, Nb, Ta, Cr, Pb, In und/oder Na, a für 0,1 bis 13, b für 0,5 bis 15, c für 0,01 bis 4, d für 0 bis 2, e für 0 bis 3 und X für die Zahl der zur Absättigung der

Valenzen der anderen Bestandteile erforderlichen Sauerstoffatome stehen und einem Trägerkern einer Oberfläche von unter  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  und eines Durchmessers über  $100 \mu\text{m}$  mit besonderem Vorteil herstellen kann, indem man einem Schalenkatalysator einsetzt, bei dessen Herstellung auf die  
5 gegebenenfalls zunächst mit bis maximal 95 % ihres Wasseraufnahmewertes Wasser befeuchteten stark bewegten Trägerteilchens kontinuierlich mit jeweils konstanter Dosiergeschwindigkeit 1 bis  $40 \text{ g/min/l}$  Träger an calciniertem katalytisch aktivem Material einer Teilchengröße von  $0,1$  bis  $300 \mu\text{m}$  und getrennt davon Wasser aufgegeben wurden, wobei das Verhältnis von katalytisch aktivem Material zu aufgegebenem Wasser  $1 : 1$  bis  $8 : 1$  beträgt und der Wassergehalt der aufwachsenden Schale unter dem maximalen Sättigungsgrad des katalytisch aktiven  
15 Materials liegt.

Im Falle der Oxidation von Propylen zu überwiegend Acrolein besitzt das katalytisch aktive Material vorzugsweise die Zusammensetzung  
20



in der  
25

$\text{Me}^2$  für Nickel und/oder Kobalt und gegebenenfalls zusätzlich Zn und/oder Magnesium,  
 $\text{Me}^3$  für mindestens ein Element aus der Gruppe K, Rb, Cs und/oder Tl  
30  $\text{Me}^4$  für P  
 $\text{Me}^5$  für In und/oder Na und  
b für 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 10, wobei b bei  
 $\text{Me}^2 = \text{Ni} + \text{Zn}$  zusammen für 8 bis 9 mit b für  
Ni = 5,5 bis 8,5,  
35

- c für 0,01 bis 0,1, vorzugsweise 0,03 bis 0,09,  
d für 0 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 0,2,  
e für 0 bis 0,5, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 und  
x für die Zahl der zur Absättigung der Valenzen der  
5 anderen Bestandteile erforderlichen Sauerstoffatome  
stehen.

Die katalytisch aktiven Massen, die für die Katalysator-  
herstellung eingesetzt werden, können in an sich übli-  
10 cher und bekannter Weise durch Vermischen wässriger Lö-  
sungen von vorzugsweise leicht zersetzlichen Salzen  
der Komponenten, Eindampfen der Gemische und/oder Sprüh-  
trocknen, gegebenenfalls Verdichten und gegebenenfalls mehr-  
stufigem Calcinieren meist bei Temperaturen von 250 bis  
15 700°C, vorzugsweise in 2 Stufen bei Temperaturen von 250  
bis 400°C und 480 bis 660°C sowie Vermahlen auf Teilchen-  
größen, die im allgemeinen 0,1 bis 300, vorzugsweise 0,2  
bis 150, insbesondere 0,5 bis 50  $\mu$ m betragen, herge-  
stellt sein.

20 Die pulverförmige calcinierte katalytisch aktive Masse  
wird dann auf die stark bewegten, mit Wasser vorbefeuch-  
teten Trägerteilchen unter gleichzeitigem Aufbringen,  
meist Aufsprühen, von Wasser schalenförmig auf die Trä-  
25 gerteilchen mit jeweils konstanter Dosiergeschwindigkeit  
für Katalysatorpulver und Wasser aufgebracht. Dabei be-  
trägt die Menge des je Minute und Liter Träger aufge-  
brachten calcinierten katalytisch aktiven Materials 1  
bis 40, vorzugsweise 2 bis 25 g. Es kann beispielsweise  
30 auf die auf einem Drehteller oder in einer Dragiertrommel  
in starker Bewegung gehaltenen Trägerteilchen mittels  
einer Dosierbandwaage und/oder Dosierschnecke mit Schüttel-  
rinne und Verteilervorrichtung aufgebracht werden, wobei  
gleichzeitig, aber räumlich getrennt davon, das Wasser  
35 aufgesprüht wird. Hierbei soll das pulverförmige kataly-

katalytisch aktive Material außerhalb des Sprühkegels des Wassers auf die rollenden Trägerteilchen auftreffen und das Gewichtsverhältnis von Katalysatorpulver zu Wasser vorzugsweise im Bereich von 2 : 1 bis 5 : 1 liegen. Die Vor-

5 befeuchtung poröser Trägerteilchen mit Wasser soll mindestens 0,1 % ihres Gewichts betragen und im allgemeinen 95 % ihres Wasseraufnahmewertes nicht übersteigen. Unter Wasseraufnahmewert wird die Menge Wasser in g verstanden, die 100 g der Trägerteilchen in der Form, in der sie bei der

10 Herstellung der Katalysatoren eingesetzt werden, maximal aufnehmen. Das Ausmaß der Vorbefeuchtung hängt von der Porosität der Trägerteilchen ab und soll bei bevorzugter Porositäten unter 5 % nur etwa 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Trägerteilchen, betragen und 95 % des Wasseraufnahmewertes nicht übersteigen. Bei Porositäten über 5 %

15 ist ein Vorbefeuchtungsgrad von 5 bis 30, vorzugsweise von 10 bis 25 % des Wasseraufnahmewertes des Trägermaterials von Vorteil. Unporöse Trägerteilchen brauchen nicht vorbe-

20 feuchtet zu werden. Die Trägerteilchen, die aus den üblichen Materialien bestehen können, beispielsweise aus  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silikaten, wie Magnesiumsilikat und Magnesiumaluminiumsilikat sowie Siliciumcarbid, sollen vorzugsweise eine Oberfläche von weniger als  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere weniger als  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ , aufweisen. Die Trägermaterialien können geformt oder ungeformt sein, bevorzugt werden

25 Kugeln eines Durchmessers von 0,5 bis 6 mm, vorzugsweise von 1 bis 5 mm. Die Trägerteilchen besitzen vorteilhaft eine Porosität unter 5 % und eine natürliche oder künstliche Oberflächenrauigkeit. Die Menge an katalytisch aktivem

30 Material liegt bei den für das neue Verfahren eingesetzten Schalenkatalysatoren im Bereich von 50 und 250 Gew.%, vorzugsweise von 55 und 200 Gew.%, insbesondere bei Katalysatoren für die Isobutenoxidation von 100 bis 180 Gew.%, bezogen auf das Trägergewicht, und die Schichtdicke der

35 Schalen soll im allgemeinen 150 bis  $1\,500 \mu\text{m}$ , vor-

zugswise 300 bis 1 200  $\mu$ m betragen. Bei der Erfindungsge-  
mäßigen Beschichtungsmethode beträgt der Befeuchtungsgrad der  
auf die Trägerteilchen aufwachsenden Schalen während der  
Beschichtung im allgemeinen 40 bis 95, vorzugsweise 50 bis  
5 90 % des maximalen Sättigungsgrades. Der maximale Sättigungs-  
grad der Schale entspricht einem Feuchtigkeitsgehalt, bei  
dem die teilweise beschichteten Trägerteilchen zu agglome-  
rieren beginnen, d.h. nicht mehr als isolierte Teilchen  
durch den Beschichtungsapparat rollen. Näherungsweise ist  
10 unter dem maximalen Sättigungsgrad der Schale die Wasser-  
menge in g zu verstehen, die von 100 g des gerührten Kata-  
lysatorepulvers aufgenommen wird, bis die bei tropfenweiser  
Wasserzugabe entstehenden Agglomerate oberflächlich feucht  
und klebrig werden. Die Schalenkatalysatoren werden vor  
15 ihrem Einsatz bei der Oxidation der Olefine auf einen Was-  
sergehalt von 0,1 bis 2 % ihres Gewichts getrocknet, wobei  
im allgemeinen Temperaturen unter 150°C angewandt werden.  
Eine Calcinierung des Katalysators bei erhöhten Temperatu-  
ren, z.B. bei 400 bis 700°C, ist zwar möglich, jedoch im  
20 allgemeinen nicht erforderlich.

Das neue Oxidationsverfahren kann in den üblichen Röhren-  
reaktoren, in denen die Reaktionsrohre im allgemeinen  
einen Durchmesser von 15 bis 25 mm haben und von geschmol-  
25 denen Salzmischungen als Wärmeübertragungsmittel umströmt  
werden durchgeführt werden. Der Betriebsdruck liegt bei  
dem neuen Verfahren meist im üblichen Bereich von 1,2 bis  
3 bar. Das Reaktionsgas am Eingang des Reaktors weist z.B.  
bei der Propylenoxidation im allgemeinen die übliche pro-  
30 zentuale Zusammensetzung von 3 bis 8 Volumenprozent Propy-  
len, 6 bis 12 Volumenprozent Sauerstoff und gegebenenfalls  
80 bis 91 Volumenprozent Inertgase, z.B. Wasserdampf, Stick-



stoff, Kohlenoxide, auf.

Die Salzbadtemperaturen liegen bei der Propylenoxidation meist im Bereich von 300 bis 350°C, vorzugsweise von 310 bis 340°C, bei der Isobutenoxidation im Bereich von 350 und 450°C. Beim Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Schalenkatalysatoren ist die Mitverwendung üblicher nicht schalenförmigen Trägerkatalysatoren, wie dies aus der DE-OS 2 611 249 bekannt ist, zwar möglich, aber nicht erforderlich. Es ist jedoch vorteilhaft, Schalenkatalysatoren mit unterschiedlichem Gehalt an aktiver Masse und damit unterschiedlicher Aktivität in einem Reaktionsrohr derart anzuordnen, daß die Aktivität in Strömungsrichtung kontinuierlich oder stufenweise ansteigt. Das neue Verfahren ermöglicht besonders hohe Katalysatorbelastungen und damit hohe Raum-Zeit-Ausbeuten, wobei die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, überraschenderweise im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren in manchen Fällen zurückgedrängt wird. Bei dem neuen Verfahren kann in an sich bekannter Weise das Reaktionsgemisch unmittelbar, gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem Sauerstoff und/oder Verdünnungsmitteln in einem weiteren, einen hierfür spezifischen, gegebenenfalls bekannten Katalysator enthaltenden Reaktor im wesentlichen zu Acrylsäure (bzw. Methacrylsäure) weiter oxidiert werden und das dabei erhaltene Restgas nach Abtrennung der Reaktions- und Nebenprodukte sowie gegebenenfalls von Wasser als Kreisgas an den Eingang des Propylen(isobuten)-Oxidations-Reaktors zurückgeführt und dort mit Frischgas vermischt werden.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen maximalen Sättigungsgrade für das pulverförmige calcinierte katalytisch aktive Material wurden wie folgt bestimmt:

Auf 100 g des in einer Porzellanschale gerührten Katalysator-Pulvers wird innerhalb von 5 bis 10 Minuten tropfenweise so lange Wasser zugegeben, bis die sich ausbildenden Agglomerate die pulverförmigen Anteile vollständig  
5 aufgenommen haben und oberflächlich feucht und klebrig werden. Der durch Rückwiegung bestimmte Wasserverbrauch, bezogen auf das Gewicht des trockenen Pulvers, ist der maximale Sättigungsgrad.

10 Der in den folgenden Beispielen angegebene Wasseraufnahmewert des Trägers wird wie folgt bestimmt:

100 g des Trägers in der bei der Herstellung des Katalysators vorliegenden Form werden unter Wasser gesättigt, in  
15 einen schwach angefeuchteten Papierfilter eingefüllt und das überschüssige Wasser 1/4 Stunde abtropfen lassen. Die Gewichtszunahme des Trägers, bezogen auf das Trockengewicht des Trägers, ist der Wasseraufnahmewert des Trägers.

20 Die in den folgenden Beispielen angegebenen Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

25 (a) Herstellung des Katalysators

Eine katalytisch aktive Masse der Zusammensetzung  
 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{8,5}\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,06}\text{K}_{0,06}\text{Si}_{10}\text{O}_x$   
wird wie folgt hergestellt:

30

Man mischt in der angegebenen Reihenfolge 561 g Wismutnitratlösung (11 % Bi, 5 % freie Salpetersäure), 854 g  
Nickelnitratlösung (13,2 % Nickel), 239 g Eisennitrat,  
176 g Zinknitrat und 18,4 g Indiumnitrat in 1 240 g  
35 Wasser. Zu dieser Nitratlösung gibt man eine Lösung

von 625 g Ammoniumheptamolybdat und 2,3 g 75 %ige Phosphorsäure sowie 452 g 25 %ige Ammoniaklösung in 3 320 g Wasser. Dann fügt man noch 354 g 50 %iges wäßriges Kieselöl zu und trocknet die erhaltene Suspension unter Versprühen.

5

500 g des sprühgetrockneten Materials werden unter Zusatz von 62 g Wasser und 0,34 g 48 %iger Kalilauge 1 1/2 Stunden geknetet und zu Strängen eines Durchmessers von 4,5 mm geformt. Die Stränge werden 24 Stunden bei 120°C getrocknet, sodann 2 Stunden bei 360°C unter Luftzutritt calciniert und anschließend auf eine Teilchengröße unter 300 µm gemahlen. Der maximale Sättigungsgrad des calcinierten katalytisch aktiven Pulvers beträgt 48 %. Dieses Pulver wird mit 6 Gew.% Pharmacoat gemischt.

15

2 600 g des Pulvers werden mit einer Dosiergeschwindigkeit von 17,4 g/Liter Träger je Minute auf 2 500 g (1,78 Liter) mit 32 g Wasser vorbefeuchteten Trägerteilchen gegeben und gleichzeitig kontinuierlich und räumlich getrennt, 850 g Wasser mit einer Geschwindigkeit von 5,9 g je Liter Träger je Minute durch eine Düse zugesprüht. Als Träger werden handelsübliche Magnesiumsilikat-Kugeln eines Durchmessers von 1,5 bis 2,5 mm verwendet, deren Porosität etwa 1 % beträgt. Die Beschichtung wird auf einem Drehteller von 50 cm Durchmesser bei 14 Umdrehungen je Minute durchgeführt. Der mittlere Befeuchtungsgrad der aufwachsenden Schale beträgt 71 % des maximalen Sättigungsgrades. Nach beendeter Beschichtung wird der erhaltene Schalenkatalysator 16 Stunden bei 80°C getrocknet und anschließend 1 1/2 Stunden bei 600°C in Luftstrom calciniert.

30

(b) Oxidation von Propylen zu Acrolein

800 cm<sup>3</sup> des unter (a) erhaltenen Schalenkatalysators werden in einem Stahlrohr von 3,6 m Länge und einer lichten

35

5     "weite von 21 mm auf 342 bis 343°C erhitzt. über den erhitzten Katalysator wird ein Gemisch von stündlich 80 Normalliter Propylen, 800 Normalliter Luft und 800 Normalliter Stickstoff geleitet. Man erhält einen Propylenumsatz von 95,3 Molprozent und eine Ausbeute an Acrolein von 83,5 und an Acrylsäure von 5 Molprozent. Die Selektivität für Acrolein und Acrylsäure beträgt somit 3,9 %.

10    Bei einer Reaktionstemperatur von 332°C wird unter sonst gleichen Bedingungen ein Propylenumsatz von 87,8 Molprozent, eine Ausbeute an Acrolein und an Acrylsäure von 83,7 Molprozent und eine Selektivität von 95,3 Molprozent erreicht.

15    Bei einem weiteren Versuch, bei dem die Belastung auf 96 Normalliter Propylen, 960 Normalliter Luft und 960 Normalliter Stickstoff erhöht ist, wurde bei einer Badtemperatur von 340°C unter sonst gleichen Bedingungen ein Umsatz von 95 Mol%, eine Ausbeute von Acrolein und an Acrylsäure von 88,7 Mol% und eine Selektivität von 93,4 Mol% erreicht.

(c) Weitere Schalenkatalysatoren und ihre Verwendung für die Propylenoxidation

25    Wie unter (a) angegeben, werden katalytisch aktive Massen der Zusammensetzung

30     $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{8,5}\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,06}\text{K}_{0,06}\text{Si}_{10}\text{O}_x$ ,  
     $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{5,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,05}\text{Rb}_{0,06}\text{Si}_{10}\text{O}_x$  und  
     $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,06}\text{In}_{0,065}\text{K}_{0,06}\text{Na}_{0,2}\text{Si}_{10}\text{O}_x$   
hergestellt und in Mengen von 140 g je 100 g Träger auf die Magnesiumsilikatkugeln aufgetragen. Es werden sehr abriebfeste Katalysatoren erhalten, die z.B. unter den Bedingungen von (b) sehr gut für die Oxidation von Propylen zu Acrolein  
35    geeignet sind.

Beispiel 2

## (a) Herstellung des Katalysators

- 5 Es wurde eine katalytisch aktive Masse der Zusammensetzung  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_3\text{Ni}_1\text{Co}_7\text{P}_2\text{Sb}_{0,1}\text{K}_{0,14}\text{O}_{56,7}$  nach den Angaben in Beispiel 1 der GB-PS 1 491 750 hergestellt. Die erhaltene katalytisch aktive Masse wird auf eine Teilchengröße unter  $30\text{ }\mu\text{m}$  gemahlen. Der maximale Sättigungsgrad des
- 10 Katalysatorpulvers beträgt  $33,4\%$ .

- 156 g des katalytisch aktiven Pulvers werden auf 100 g (entsprechend  $76\text{ cm}^3$ ) unporöse Steatitkugeln von 3 mm Durchmesser, die mit 1 g Wasser vorbefeuchtet sind auf
- 15 einem Drehteller von 30 cm Durchmesser kontinuierlich mit jeweils konstanter Dosiergeschwindigkeit von  $17,3\text{ g je Liter Träger je Minute}$  und getrennt davon gleichzeitig mit  $6,9\text{ g je Liter Träger je Minute}$  Wasser bei  $20\text{ bis }25^\circ\text{C}$  besprüht. Beim Versprühen des Wassers werden dabei  $12,5\text{ Normalliter je Minute}$  Luft eingesetzt. Die Drehzahl des Tellers beträgt 35 Umdrehungen je Minute. Unter den genannten Bedingungen beträgt der Wassergehalt der aufwachsenden Schale  $67\%$  des maximalen Sättigungsgrades des katalytisch aktiven Katalysatorpulvers. Die erhaltene Schalenkatalysator hat im Mittel einen Durchmesser von
- 20  $4,7\text{ mm}$ , entsprechend einer mittleren Schichtdicke der Schale von  $0,85\text{ mm}$ . Die Abriebfestigkeit des Katalysators ist sehr gut.
- 25

- 30 (b) Oxidation von Isobuten zu Methacrolein

- In einem Stahlrohr einer lichten Weite von 15 mm werden  $43\text{ cm}^3$  des Schalenkatalysators auf  $376^\circ\text{C}$  geheizt und darüber ein Gemisch von je Stunde 3 Normalliter Isobutylen,
- 35  $37,2\text{ Normalliter Luft}$  und  $24\text{ Normalliter Wasserdampf}$  gelei-

ter. Der dabei erzielte Umsatz an Isobuten beträgt 94 Mol-  
prozent, die Ausbeute an Methacrolein 80 Molprozent und  
die Ausbeute an Methacrylsäure 1 Molprozent, die Gesamt-  
selektivität somit 87 Molprozent.

5

(c) Weitere Schalenkatalysatoren und ihre Verwendung für  
die Oxidation von Isobutylen.

Es werden katalytisch aktive Massen nach den Angaben der  
10 Beispiele 2, 6, 9 und 18 der GB-PS 14 90 683 hergestellt  
und in Mengen von 150 g je 100 g Träger wie unter (a) an-  
gegeben, auf die Magnesiumsilikatkugeln aufgetragen. Die  
Schalenkatalysatoren sind sehr gut für die Oxidation von  
Isobuten zu Methacrolein geeignet.

15

20

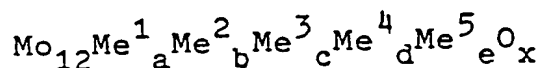
25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrolein bzw. Methacrolein durch Oxidation von Propylen bzw. Isobutylen in Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen unter an sich üblichen Bedingungen an Trägerkatalysatoren mit einer festhaftenden 150 bis 1500  $\mu$ m dicken Schale, die calciniertes katalytisch aktives Material der Zusammensetzung



enthält, in der

- Me<sup>1</sup> für Bi und/oder Sb  
 Me<sup>2</sup> Ni, Co, Fe und/oder Cu und gegebenenfalls zusätzlich Zn und/oder Mg  
 Me<sup>3</sup> für K, Rb, Cs und/oder Tl  
 Me<sup>4</sup> für P und/oder B,  
 Me<sup>5</sup> für Sn, W, Nb, Ta, Cr, Pb, In und/oder Na  
 a für 0,1 bis 13  
 b für 0,5 bis 15  
 c für 0,01 bis 4  
 d für 0 bis 2  
 e für 0 bis 3  
 x für die Zahl der zur Absättigung der Valenzen der anderen Bestandteile erforderlichen Sauerstoffatome

stehen und einem Trägerkern einer Oberfläche unter 15 m<sup>2</sup>/g und einem Durchmesser von über 100  $\mu$ m, dadurch gekennzeichnet, daß Schalenkatalysatoren eingesetzt werden, bei deren Herstellung auf die gegebenenfalls zunächst mit bis maximal 95 %

- ihres Wasseraufnahmewertes Wasser befeuchteten, stark bewegten Trägerteilchen bei einer Temperatur unter 100°C kontinuierlich mit jeweils konstanter Dosiergeschwindigkeit 1 bis 40 g/min/l Träger an calciniertem katalytisch aktivem Material einer Teilchengröße von 0,1 bis 300 µm und getrennt davon Wasser aufgegeben werden, wobei das Verhältnis von katalytisch aktivem Material zu aufgegebenem Wasser 1 : 1 bis 8 : 1 beträgt und der Wassergehalt der aufwachsenden Schale unter dem maximalen Sättigungsgrad des katalytisch aktiven Materials liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial des Schalenkatalysators eine Porosität unter 5 % hat und vor dem Aufgeben des katalytisch aktiven Materials mit 0,1 bis 2 % seines Gewichtes Wasser befeuchtet wurde.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial des Schalenkatalysators eine Porosität über 5 % hat und vor dem Aufgeben des katalytisch aktiven Materials mit 10 bis 30 % seines Wasseraufnahmewertes Wasser befeuchtet wurde.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse die Zusammensetzung
- $$\text{Me}^1_{12}\text{Bi}_{0,1-4}\text{Fe}_{0,5-6}\text{Me}^2_{2-12}\text{Me}^3_{0,01-0,1}\text{Me}^4_{0-1}\text{Me}^5_{0-0,5}\text{O}_x$$
- hat, in der
- $\text{Me}^2$  für Ni und/oder Co und gegebenenfalls zusätzlich für Zn und/oder Mg,
- $\text{Me}^3$  für mindestens ein Element aus der Gruppe K, Rb, Cs und/oder Tl,
- $\text{Me}^4$  für P



Me<sup>5</sup> für In und/oder Na und  
x für die Zahl der zur Absättigung der Valenzen der  
anderen Bestandteile erforderlichen Sauerstoff-  
5 atome

stehen.

10

15

20

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0015565  
Nummer der Anmeldung

EP 80101157.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>US - A - 4 077 912</u> (DOLHYJ et al.) + Beispiel 6 + --	1-4	C 07 C 47/22 C 07 C 45/35 B 01 J 35/02
	<u>DE - A1 - 2 741 132</u> (RHONE-POULENC) + Ansprüche; Beispiel 1 + --	1,2	B 01 J 37/02// (B 01 J 37/02, B 01 J 23/88)
	<u>DE - B2 - 2 135 620</u> (ROSENTHAL TECHNIK) + Ansprüche; Spalte 4 + ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			C 07 C 47/00 C 07 C 45/00 B 01 J 37/00 B 01 J 35/00 B 01 J 23/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 09-06-1980	Prüfer KÖRBER